

## Mg-Zn-Gd 三元铸造镁合金的自由凝固路径选择\*

刘少军 杨光昱 介万奇

(西北工业大学凝固技术国家重点实验室, 西安 710072)

**摘要** 采用实验和数值计算方法, 研究了 Mg-4.58Zn-2.6Gd 三元铸造镁合金的自由凝固路径选择. 实验结果表明, 当铸型冷却速率 $\leq 0.75$  K/s 时, 合金首先生成的共晶为  $\alpha(\text{Mg})+\text{W}(\text{Mg}_3\text{Zn}_6\text{Gd}_2)$ ; 当铸型冷却速率 $\geq 7.71$  K/s 时, 合金首先生成的共晶为  $\alpha(\text{Mg})+\text{I}(\text{Mg}_3\text{Zn}_6\text{Gd})$ . 建立了综合考虑合金液相扩散和冷却速率因素的多元合金初生相凝固路径计算模型. 耦合热力学计算软件 Thermo-Calc 及其数据库获得了 Mg-4.58Zn-2.6Gd 合金凝固路径计算所需的热力学数据, 发现计算结果与实验结果吻合良好.

**关键词** Mg-Zn-Gd 三元镁合金, 凝固路径, 冷却速率, 计算模型

中图法分类号 TG292

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2015)05-0580-07

SELECTION OF THE SOLIDIFICATION PATH OF  
Mg-Zn-Gd TERNARY CASTING ALLOY

LIU Shaojun, YANG Guangyu, JIE Wanqi

State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072

Correspondent: YANG Guangyu, professor, Tel: (029)88495414, E-mail: ygy@nwpu.edu.cn

Supported by National Natural Science Foundation of China (Nos.51071129 and 51227001)

Manuscript received 2014-09-15, in revised form 2015-02-11

**ABSTRACT** Mg-Zn-Gd base alloys possess much superiority, such as, high strength, light weight, low cost, etc., and favorable for the application in various airframe components. Two kinds of eutectic phases, such as,  $\text{W}(\text{Mg}_3\text{Zn}_6\text{Gd}_2)$  and  $\text{I}(\text{Mg}_3\text{Zn}_6\text{Gd})$ , can be usually found in Mg-Zn-Gd alloy under the traditional casting conditions. The interface between W phase and  $\alpha(\text{Mg})$  is incoherent and thus weak. However, I phase has quasiperiodic lattice leading to a coherent interface between I phase and  $\alpha(\text{Mg})$ . Therefore, compared with W phase, I phase is more effective to obstruct dislocations slipping and so efficiently strengthening the alloy. So, controlling the solidification path, i.e., controlling the relative amount of I phase and W phase, is critical for increasing the heat resistant of Mg-Zn-Gd magnesium alloy. In this work, the solidification path of Mg-4.58Zn-2.6Gd ternary casting alloy was investigated by experiments and numerical analysis. Experimental results showed that at lower cooling rate ( $\leq 0.75$  K/s),  $\alpha+\text{W}(\text{Mg}_3\text{Zn}_6\text{Gd}_2)$  eutectic will be formed first, while at higher cooling rate ( $\geq 7.71$  K/s),  $\alpha(\text{Mg})+\text{I}(\text{Mg}_3\text{Zn}_6\text{Gd})$  eutectic will be formed first. A numerical model for predicting solidification path of the primary phase in multi-component alloy with considering the effects of solute diffusion in liquid phase and the cooling rate was developed. The thermodynamic data in the computation model was obtained by using the database of Thermo-Calc. The numerical results were in favorable agreement with the experimental ones. The numerical model established in this work provides a direct and easy way to predict solidification path of Mg-Zn-Gd alloy for different casting conditions. The validity of this model was further confirmed by other three different Mg-Zn-Gd alloys, i.e., Mg-3.8Zn-2.0Gd, Mg-5.5Zn-2.0Gd and Mg-5.5Zn-4Gd. It is also found that for Mg-Zn-Gd alloy, the higher Zn-content and the higher cooling rate will promote the formation of I phase. However, higher Gd-content and the lower cooling

\* 国家自然科学基金项目 51071129 和 51227001 资助

收到初稿日期: 2014-09-15, 收到修改稿日期: 2015-02-11

作者简介: 刘少军, 男, 1984 年生, 博士生

DOI: 10.11900/0412.1961.2014.00512

rate is favorable for the formation of W phase.

**KEY WORDS** Mg-Zn-Gd ternary magnesium alloy, solidification path, cooling rate, numerical model

镁合金是重要的轻量化绿色工程结构材料,在汽车、电子、航空航天和军工等科技前沿领域具有广阔的应用前景<sup>[1]</sup>. 其中, Mg-Zn-Gd 系耐热镁合金具有良好的室温力学性能、延展性能、耐蚀性能和良好的高温力学性能,是当前国内外研究的热点<sup>[2,3]</sup>. 研究<sup>[4]</sup>发现, Mg-Zn-Gd 合金组织中 W(Mg<sub>3</sub>Zn<sub>3</sub>Gd<sub>2</sub>)相与  $\alpha$ (Mg)相界面结合力弱,当组织中 W 相超过一定的体积分数后,合金的力学性能会随 W 相的增多而降低. 而 I(Mg<sub>3</sub>Zn<sub>6</sub>Gd)相与  $\alpha$ (Mg)相界面结合力较强,并表现出良好的热稳定性<sup>[5]</sup>. 可见, I 相较 W 相能更好地起到强化作用<sup>[6]</sup>. 因此,如何合理地控制 Mg-Zn-Gd 合金组织中 W 相和 I 相的相对含量,对设计和制备高强抗蠕变 Mg-Zn-Gd 镁合金具有重要的科学价值与工程意义.

Liu 等<sup>[7]</sup>全面分析了 Mg-Zn-Gd 合金原始成分对合金凝固组织的影响,发现当 Zn/Gd 比在 1.5~40.0 范围内,或当 Zn 含量大于 3% (原子分数)、Zn/Gd 比为 10 或 25 时, Mg-Zn-Gd 合金组织中有 I 相生成,当 Zn/Gd 比为 0.25~6.0 时,合金组织中有 W 相生成. 然而,目前关于冷却速率对 Mg-Zn-Gd 合金自由凝固铸造组织和相析出选择行为的研究却未见报道.

合金凝固路径的确定对于准确预测合金铸造组织及性能具有重要的理论意义和工程应用价值<sup>[8,9]</sup>. 复杂合金的凝固往往是从初生相开始凝固的. 初生相的生长使剩余液相的成分发生变化,为其他相的析出创造了成分条件,并对其他相的生长形成约束<sup>[10]</sup>. 由三元合金相图可知,合金初生相凝固时固/液界面的自由度大于 1,凝固条件不同,则凝固路径不同. 而当合金的液相成分达到共晶谷单变线成分时,合金凝固只能沿单变线的走向由高温向低温延伸. 可见,初生相凝固路径的选择是影响多元合金凝固组织的主要的不确定因素<sup>[9]</sup>,是当前材料研究的热点之一<sup>[11]</sup>.

上世纪 70 年代, Mehrabian 和 Flemings<sup>[12]</sup>最先预测了 Al-4.5Cu-5.6Ni (质量分数, %, 下同)三元合金的凝固路径,假定溶质 Cu 和 Ni 在合金基体内的分布服从 Scheil 模型,给出了合金在  $\alpha$ (Al)初生相区内凝固路径的函数表达式. 随后 Clyne 和 Kurz<sup>[13]</sup>, Ohnaka<sup>[14]</sup>及 Kobayashi<sup>[15]</sup>通过修正 Scheil 模型中的扩散因子项,建立了相应的凝固路径解析模型. 由于初期的凝固路径计算模型缺乏可信的多元合金凝

固热力学数据,只能采用二元合金系的数据来近似处理,使得计算结果与实验结果存在较大的偏差<sup>[16]</sup>.

材料相变热力学计算技术的出现及实用化解决了多元合金凝固体系热力学数据缺乏的问题<sup>[9]</sup>. Sundman 等<sup>[17]</sup>利用 Thermo-Calc 计算相图软件,使用 Scheil 模型和杠杆模型分析了 Al-1.5Cu-2.5Mg-6Zn 合金凝固过程中溶质微观偏析现象. 赵光伟等<sup>[9]</sup>在 Dupont 等<sup>[18]</sup>的研究基础上通过对 Scheil 模型进行加权处理,通过耦合相图热力学理论建立了基于 Scheil 模型的多元合金初生相的微观偏析理论计算模型. 然而,上述研究及模型的建立均基于 Scheil 模型,主要考察了固相反扩散对合金凝固路径的影响,并假设溶质元素在液相内充分扩散,这与实际情况有较大差异,导致计算结果和实验结果之间存在偏差<sup>[10]</sup>.

事实上,在实际凝固过程中,液相溶质扩散系数比固相溶质扩散系数大约 3 个数量级,所以固相扩散往往可以忽略,而液相扩散则会在更大程度上影响合金的凝固过程. Rappaz 和 Boettinger<sup>[19]</sup>在假设只有液相扩散的条件下,以单个等轴枝晶为研究对象,提出了多元合金的微观偏析方程,并以 Al-1Mg-1Si 三元铝合金为例,合理地预测了实验合金的凝固路径.

本工作基于 Rappaz 和 Boettinger<sup>[19]</sup>建模思想,通过耦合热力学平衡方程,将溶质守恒方程、热量守恒方程及质量守恒方程相耦合,建立了综合考虑合金液相扩散和冷却速率因素的多元合金初生相凝固路径计算模型,采用实验方法和数值计算方法,研究不同铸型条件下 Mg-4.58Zn-2.6Gd 三元镁合金的自由凝固路径,为铸造镁合金的凝固路径计算提供合理的预测方法.

## 1 实验方法

实验合金采用纯 Mg (99.99%), 纯 Zn (99.99%) 和 Mg-28Gd 中间合金配制,熔炼在自制 12 kg 电阻炉中进行,采用 RJ-4 熔剂保护,于 750 °C 浇铸于铸型中. 经高频电感耦合等离子体发射光谱(ICP-AES)分析,合金化学成分为 Mg-4.58Zn-2.6Gd. 为了研究冷却速率对合金凝固组织的影响,选取 4 种铸型材料制作的铸型,分别为铜型、石墨型、水玻璃砂型和硅酸铝纤维毡保温型,铸型尺寸如图 1 所示. 使用标定过的 K 型热电偶及 DX1012 型十二通道无纸记录

仪采集试样凝固过程的温度数据,并确定合金在不同铸型中的冷却速率.测温位置在型腔中央距离铸型顶部 40 mm 处,如图 1 所示.测得合金在各铸型中

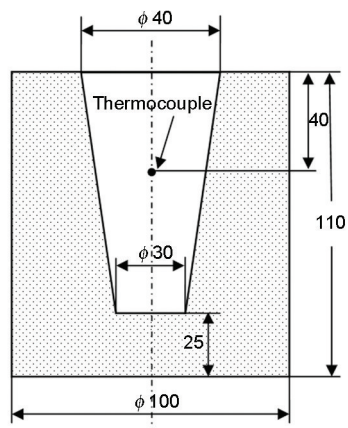


图 1 实验用铸型示意图

Fig.1 Schematic of the casting mould (unit: mm)

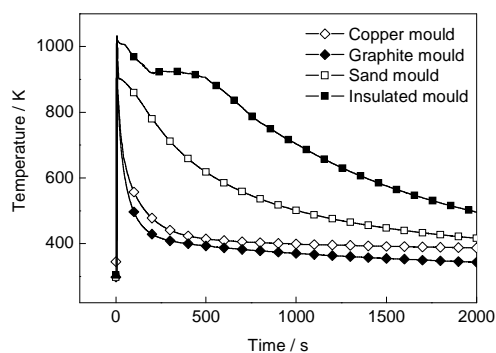


图 2 Mg-4.58Zn-2.6Gd 合金在不同铸型中的冷却曲线

Fig.2 Cooling curves of Mg-4.58Zn-2.6Gd alloy in different moulds

凝固的冷却曲线如图 2 所示,计算出 4 种铸型中试样的冷却速率分别为 10.08, 7.71, 0.75 和 0.32 K/s.

在铸型热电偶位置附近选取金相试样,经打磨抛光后,使用 4% $\text{HNO}_3$ +96% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (体积分数)腐蚀剂进行腐蚀.合金显微组织采用 Olympus PM-G3 光学显微镜(OM)和 JSM-5800 扫描电子显微镜(SEM)进行观察.合金相组成采用 Oxford Inca 型能谱(EDS)和 X'Pert PRO MPD 型 X 射线衍射仪(XRD)确定.合金第二相体积分数使用 Image-Pro 图像分析软件测量.

## 2 实验结果

图 3 是 Mg-4.58Zn-2.6Gd 合金在不同冷却条件下的凝固组织及晶界第二相的 SEM 像.可以看出,随着铸型冷却速率从 0.32 K/s 增加到 10.08 K/s,晶界第二相组织由粗大连续网状共晶组织逐渐转变为细小断续岛状共晶.表 1 给出了 Mg-4.58Zn-2.6Gd 合金第二相共晶组织及基体的 EDS 分析结果.可以看出,随着冷却速率的增加,溶质 Zn 和 Gd 含量在共晶相中急剧减少.这是由于冷却速率较大时,溶质组元 Zn 和 Gd 来不及扩散至固液界面前沿,从而形成溶质含量较低的共晶相<sup>[20]</sup>.由 EDS 分析结果可知, A1 和 B1 相中  $\text{Zn}/\text{Gd} \approx 6:1$ , 是  $\text{I}(\text{Mg}_5\text{Zn}_6\text{Gd})$  相; C1 和 D1 相中  $\text{Zn}/\text{Gd} \approx 1.5:1$ , 是  $\text{W}(\text{Mg}_3\text{Gd}_2\text{Zn}_3)$  相.

为进一步确定相组成,图 4 给出了 Mg-4.58Zn-2.6Gd 合金在不同铸型条件下的 XRD 谱.可以看出,在冷却速率较小的保温型和砂型中,合金凝固组织主要由  $\alpha(\text{Mg})$  相,  $\text{W}(\text{Mg}_3\text{Gd}_2\text{Zn}_3)$  相及少量

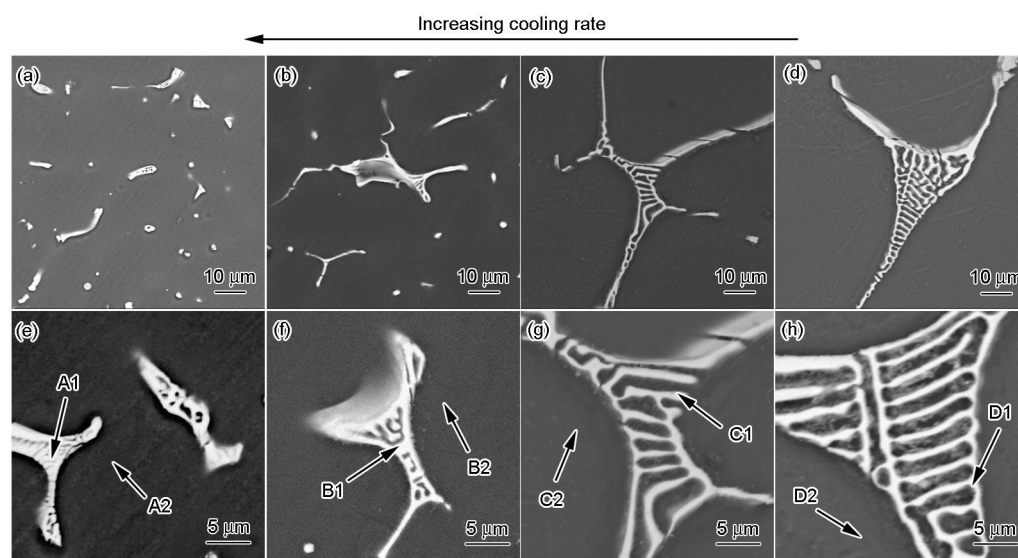


图 3 不同冷却条件下 Mg-4.58Zn-2.6Gd 合金的 SEM 像

Fig.3 Low (a~d) and high (e~h) magnified SEM images of Mg-4.58Zn-2.6Gd alloy in copper mould (a, e), graphite mould (b, f), sand mould (c, g) and insulated mould (d, h)



表1 不同冷却条件下Mg-4.58Zn-2.6Gd合金第二相和基体的EDS分析结果

Table 1 EDS analysis results of second phase and matrix of Mg-4.58Zn-2.6Gd alloy as shown in Fig.3

(atomic fraction / %)				
Phase	Position	Zn	Gd	Mg
Eutectic phase	A1	17.01	2.77	80.23
	B1	21.59	3.65	74.76
	C1	29.94	15.77	54.29
	D1	44.13	23.82	32.06
Matrix	A2	1.64	0.29	98.07
	B2	1.45	0.21	98.34
	C2	1.27	0.11	98.62
	D2	1.08	0.09	98.83

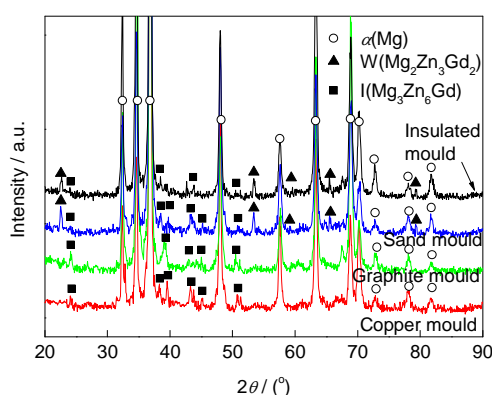


图4 Mg-4.58Zn-2.6Gd合金在不同铸型中凝固组织的XRD谱

Fig.4 XRD spectra of Mg-4.58Zn-2.6Gd alloy solidified under different cooling rates

I(Mg<sub>3</sub>Zn<sub>6</sub>Gd)相组成.而在冷却速率较大的石墨型和铜型中,合金凝固组织则由α(Mg)和I(Mg<sub>3</sub>Zn<sub>6</sub>Gd)相组成.

### 3 数值计算模型及计算结果

#### 3.1 热力学原理

在传统铸造条件下,合金凝固过程中固-液两相在界面处符合局部热力学平衡条件.根据热力学第二定律,多元体系在恒温恒压条件下达到平衡时各组元*i*在固相(s)和液相(l)中的化学势(μ)相等<sup>[21]</sup>,即:

$$\mu_i^s = \mu_i^l \quad (1)$$

由Redlich-Kister-Muggianu模型<sup>[22]</sup>可知,组元*i*的化学势μ<sub>i</sub>是溶质浓度与温度的函数.当固液两相平衡时,若已知合金中溶质元素在固相和液相中的化学势μ<sub>i</sub>,即可通过求解固液两相平衡方程来获取固液两相中的溶质平衡浓度(*w*<sub>s,i</sub><sup>\*</sup>, *w*<sub>l,i</sub><sup>\*</sup>)和平衡温度*T*<sub>l</sub>(*w*<sub>l,i</sub><sup>\*</sup>)等热力学参数.

#### 3.2 微观凝固模型

在自由凝固过程中,工业合金凝固组织往往为等轴枝晶.等轴枝晶分枝复杂,且枝晶形貌各异,在全面评估其影响因素时将不可避免地引入其他未知参数,并增加数值计算时间.考虑到工业生产的普适性,本工作以等轴晶的单个分枝为研究对象,并认为枝晶侧向无分枝,同时假设凝固发生在封闭体系中,与外界没有物质交换,且溶质元素在固相中无逆扩散,只在液相中进行扩散传输<sup>[8,19]</sup>.

基于以上假设,枝晶可作为一个等温系统,其凝固体系热平衡方程为<sup>[19]</sup>:

$$\dot{T}_0 = \frac{dT}{dt} - \frac{H}{c_p} \cdot \frac{df_s}{dt} \quad (2)$$

式中, $\dot{T}_0$ 是合金凝固的冷却速率,*T*和*t*分别是凝固温度和凝固时间,*H*和*c<sub>p</sub>*分别表示单位摩尔的凝固潜热和比热容,*f<sub>s</sub>*是合金固相体积分数.

液相中的溶质扩散守恒,符合Fick第二定律<sup>[10]</sup>:

$$\frac{\partial w_{l,i}}{\partial t} = D_i \left( \frac{\partial^2 w_{l,i}}{\partial x^2} \right) \quad (3)$$

其边界条件为:

$$\left. \frac{\partial w_{l,i}}{\partial x} \right|_{x=x(l)} = 0 \quad (4)$$

在凝固界面上的溶质平衡方程为:

$$(w_{l,i}^* - w_{s,i}^*) \frac{dx_s}{dt} + D_i \left. \frac{\partial w_{l,i}}{\partial x} \right|_{x=x_s} = 0 \quad (5)$$

式中,*w*<sub>l,i</sub>和*D<sub>i</sub>*分别是溶质*i*在液相中的质量分数和扩散系数,*w*<sub>s,i</sub><sup>\*</sup>和*w*<sub>l,i</sub><sup>\*</sup>是溶质*i*在固液界面处固相侧和液相侧的质量分数,*x*(*l*)和*x<sub>s</sub>*分别是枝晶长度和凝固固相长度.

在固液界面处保持局域热力学平衡:

$$T = T_{\text{liquid}}(w_{l,i}^*) \quad (6)$$

式中,  $T_{\text{liquid}}(w_{\text{L}}^*)$  是固液界面处液相温度.

通过联解热力学平衡方程式(1), 热量平衡方程式(2), 溶质守恒方程式(3)及质量守恒方程式(5), 即可求解出多元合金凝固过程中固液界面处的溶质浓度, 从而获得合金的凝固路径. 在迭代计算过程中, 固液界面浓度、温度等信息通过耦合相图热力学所得, 同时综合考虑了合金凝固过程中的液相扩散和冷却速率等因素, 更接近工业合金的实际铸造条件.

计算过程中所用到的 Mg-Zn-Gd 三元合金的凝固过程参数, 如固液界面处溶质浓度、液相温度等, 通过耦合 Thermo-Calc 软件及最新镁合金热力学数据库<sup>[23]</sup>获得. 计算过程中使用的其他物性参数如表 2<sup>[23,24]</sup>所示, 冷却速率取实验测定数据.

### 3.3 数值计算结果

图 5 是使用本工作模型计算得到的 Mg-4.58Zn-2.6Gd 合金在不同冷却条件下的初生相凝固路径

表 2 Mg-Zn-Gd 合金计算过程中采用的物性参数<sup>[23,24]</sup>

Table 2 Physical parameters used in the solidification calculation of Mg-Zn-Gd alloy<sup>[23,24]</sup>

Parameter	Unit	Value	Ref.
$H$	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$	$1.09 \times 10^4$	[23]
$c_p$	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	161	[23]
$D_{\text{Zn}}$	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$5 \times 10^{-9}$	[24]
$D_{\text{Gd}}$	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$1 \times 10^{-9}$	[24]

Note:  $H$ —solidification latent heat per unit mole;  $c_p$ —specific heat per unit mole;  $D_{\text{Zn}}$ —diffusion coefficient of element Zn in liquid phase;  $D_{\text{Gd}}$ —diffusion coefficient of element Gd in liquid phase

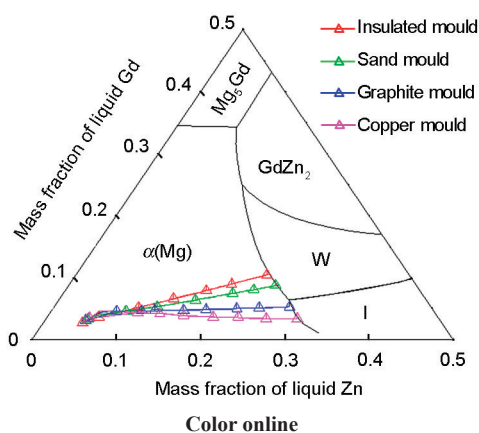


图 5 计算得到的 Mg-4.58Zn-2.6Gd 合金的凝固路径

Fig.5 Calculated solidification paths of Mg-4.58Zn-2.6Gd alloy in different casting moulds

图. 可以看出, 冷却速率不同, 合金的凝固路径不同. 在冷却速率较小的保温型和砂型中, 合金凝固路径为  $L \rightarrow L + \alpha(\text{Mg}) \rightarrow L + \alpha(\text{Mg}) + W(\text{Mg}_3\text{Gd}_2\text{Zn}_3)$ , 在冷却速率较大的石墨型和铜型中合金的凝固路径为  $L \rightarrow L + \alpha(\text{Mg}) \rightarrow L + \alpha(\text{Mg}) + I(\text{Mg}_3\text{Zn}_6\text{Gd})$ .

Qi 等<sup>[23]</sup>研究发现, 若 Mg-Zn-Gd 合金首先生成的第二相为  $\alpha(\text{Mg}) + W(\text{Mg}_3\text{Zn}_3\text{Gd}_2)$  共晶组织, 则随着凝固温度的降低,  $W(\text{Mg}_3\text{Zn}_3\text{Gd}_2)$  相将与残留液相在  $532.97^\circ\text{C}$  时发生包晶反应  $L + \alpha + W \rightarrow \alpha + I$ , 生成 I 相. 对于冷却速率较小的砂型和保温型而言, 合金首先生成的第二相为  $\alpha(\text{Mg}) + W(\text{Mg}_3\text{Zn}_3\text{Gd}_2)$  共晶组织, 当凝固温度降至  $532.97^\circ\text{C}$  时 Mg-4.58Zn-2.6Gd 合金仍有液相残留, 残留的液相通过包晶反应  $L + \alpha + W \rightarrow \alpha + I$  生成 I 相, 直至液相消耗完毕. 故在砂型和保温型合金中可观察到一定数量的  $I(\text{Mg}_3\text{Zn}_6\text{Gd})$  相. 而在冷却速率较大的石墨型和铜型中, 合金则首先生成的共晶为  $\alpha(\text{Mg}) + I(\text{Mg}_3\text{Zn}_6\text{Gd})$ , 直至凝固结束. 因此在石墨型和铜型合金中仅观察到  $\alpha(\text{Mg})$  和  $I(\text{Mg}_3\text{Zn}_6\text{Gd})$  相.

图 6 对比了不同冷却条件下 Mg-4.58Zn-2.6Gd 合金凝固组织中初生  $\alpha(\text{Mg})$  相和共晶相的体积分数的实验测量值和计算值. 可以看出, 实验测量所得的初生  $\alpha(\text{Mg})$  相的体积分数随着冷却速率的增大而增大, 而共晶相含量则随着冷却速率的增大而减少. 对比发现, 在不同冷却条件中凝固组织的初生  $\alpha(\text{Mg})$  相、共晶相的实验测量体积分数与计算值吻合, 验证了本工作模型的正确性和适用性.

### 3.4 不同成分 Mg-Zn-Gd 合金铸造条件下的凝固路径预测及实验验证

工业铸造合金的凝固路径不仅受铸型冷却速率的影响, 还要取决于工业铸造合金的原始设计成

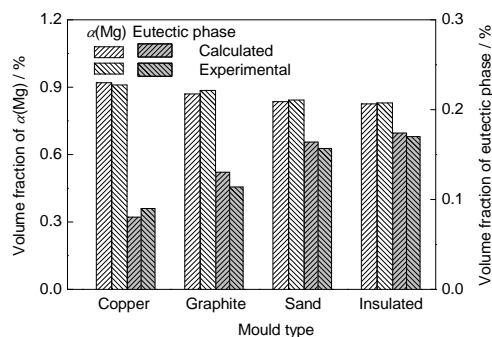


图 6 不同冷却条件下 Mg-4.58Zn-2.6Gd 合金凝固相体积分数计算值与实验值的对比

Fig.6 Comparison of the volume fractions of solidified phases between the calculated and experimental results of Mg-4.58Zn-2.6Gd alloy solidified in different moulds

分<sup>[8,25]</sup>. 在验证了本工作计算模型合理的基础上, 进一步在 Mg-Zn-Gd 合金的富 Mg 角, 选取 3 种典型的合金成分点 A (Mg-3.8Zn-2.0Gd), B (Mg-5.5Zn-2.0Gd) 和 C (Mg-5.5Zn-4Gd), 研究这 3 种成分合金在金属型(冷却速率为 7.10 K/s)和砂型(冷却速率为 0.75 K/s)中的凝固路径.

图 7 是采用计算模型得到的 A, B 和 C 3 种成分工业合金分别在冷却速率为 7.10 K/s 的钢型和 0.75 K/s 的砂型铸型条件下的凝固路径. 图 8 是 A, B 和 C 3 种合金分别在冷却速率为 7.10 K/s 的钢型和 0.75 K/s 的砂型铸型条件下的 XRD 谱. 可以看出, 在冷却速率为 7.10 K/s 时, A 和 B 合金凝固组织中仅含有  $\alpha(\text{Mg})$  和  $\text{I}(\text{Mg}_3\text{Zn}_6\text{Gd})$  相, 而 C 合金凝固组织中则含有  $\alpha(\text{Mg})$ ,  $\text{W}(\text{Mg}_3\text{Gd}_2\text{Zn}_3)$  和少量的  $\text{I}(\text{Mg}_3\text{Zn}_6\text{Gd})$  相. 在冷却速率为 0.75 K/s 时, A, B 和 C 3 种合金均生成  $\alpha(\text{Mg})$ ,  $\text{W}(\text{Mg}_3\text{Gd}_2\text{Zn}_3)$  和  $\text{I}(\text{Mg}_3\text{Zn}_6\text{Gd})$  相. 结合对 Mg-4.58Zn-2.6Gd 合金凝固组织的分析, 当 Mg-Zn-Gd 合金首先生成  $\alpha(\text{Mg}) + \text{W}(\text{Mg}_3\text{Zn}_6\text{Gd}_2)$  第二相时, 随着凝固温度的降低,  $\text{W}(\text{Mg}_3\text{Zn}_6\text{Gd}_2)$  将与残留液相在 532.97 °C 时发生包晶反应  $\text{L} + \alpha + \text{W} \rightarrow \alpha + \text{I}$  生成 I 相. 可见, C 合金在钢型中及 A, B 和 C 3 种合金在砂型中冷却, 合金将首先生成  $\alpha(\text{Mg}) + \text{W}(\text{Mg}_3\text{Gd}_2\text{Zn}_3)$  的第二相. 而 A 和 B 合金在钢型中冷却则生成的共晶为  $\alpha(\text{Mg}) + \text{I}(\text{Mg}_3\text{Zn}_6\text{Gd})$ . 实验结果与图 7 计算模型预测的初生相凝固路径选择一致.

进一步分析图 7 可以看出, 在相同冷却速率条件下, 溶质 Zn 含量越高, 合金在  $\alpha(\text{Mg})$  区内的凝固路径将越靠近相图的 Mg-Zn 边界, 趋向于生成富 Zn 的  $\text{I}(\text{Mg}_3\text{Zn}_6\text{Gd})$  相. 而溶质 Gd 含量越高, 合金在  $\alpha(\text{Mg})$  区内的凝固路径则越靠近 Mg-Gd 边界, 更趋

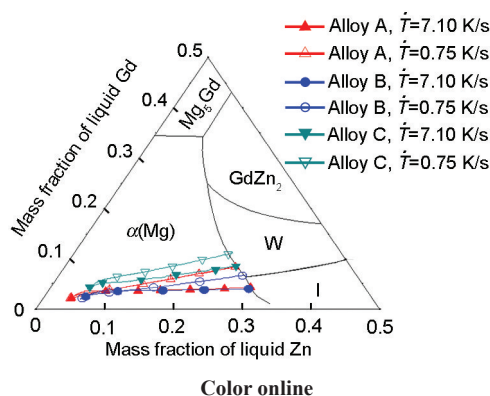


图 7 3 种合金凝固路径的计算结果

Fig.7 Simulation results of solidification paths of alloy A (Mg-3.8Zn-2.0Gd), alloy B (Mg-5.5Zn-2.0Gd) and alloy C (Mg-5.5Zn-4Gd) ( $\dot{T}$ —cooling rate)

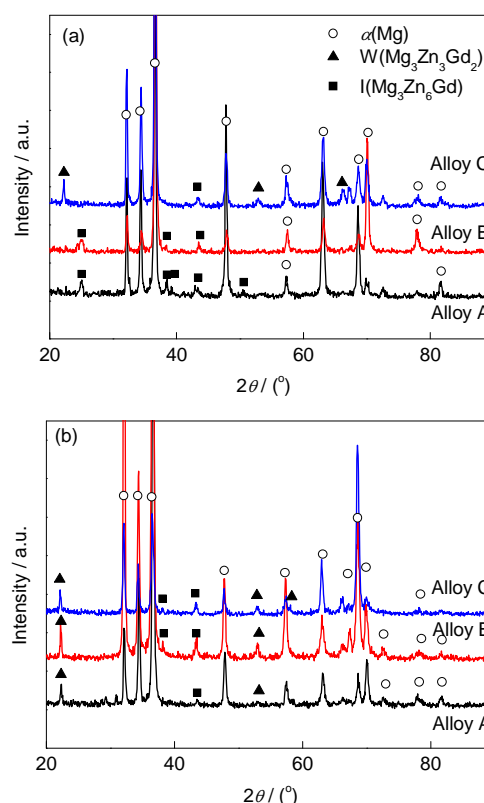


图 8 3 种合金在金属型和砂型条件下的 XRD 谱

Fig.8 XRD spectra of alloys A, B and C in metal mould (a) and sand mould (b)

向于生成富 Gd 的  $\text{W}(\text{Mg}_3\text{Gd}_2\text{Zn}_3)$  相.

对于同一成分合金而言, 钢型冷却速率较大, 合金在  $\alpha(\text{Mg})$  区内的凝固路径越靠近 Mg-Zn 边界, 更趋向生成富 Zn 的  $\text{I}(\text{Mg}_3\text{Zn}_6\text{Gd})$  相. 砂型冷却速率较小, 合金在  $\alpha(\text{Mg})$  区内的凝固路径越靠近 Mg-Gd 边界, 更趋向生成富 Gd 的  $\text{W}(\text{Mg}_3\text{Gd}_2\text{Zn}_3)$  相.

可见, 对于 Mg-Zn-Gd 系镁合金, 合金中 Zn 含量越高, 冷却速率越大, 越趋于形成热稳定性高的  $\text{I}(\text{Mg}_3\text{Zn}_6\text{Gd})$  相. 反之, 合金中 Gd 含量越高, 冷却速率越低, 将更易于形成  $\text{W}(\text{Mg}_3\text{Gd}_2\text{Zn}_3)$  相.

## 4 结论

(1) Mg-4.58Zn-2.6Gd 三元铸造镁合金在不同冷却条件下的实验结果表明, 当冷却速率小于等于 0.75 K/s 时, 合金首先生成的共晶为  $\alpha(\text{Mg}) + \text{W}(\text{Mg}_3\text{Zn}_6\text{Gd}_2)$ ; 当冷却速率大于等于 7.71 K/s 时, 合金首先生成的共晶为  $\alpha(\text{Mg}) + \text{I}(\text{Mg}_3\text{Zn}_6\text{Gd})$ .

(2) 将溶质守恒方程、热量守恒方程及质量守恒方程通过耦合热力学计算方法有机结合, 建立了综合考虑合金液相扩散和冷却速率的多元合金的初生相凝固路径计算模型. 计算结果与实验结果吻合良好.

(3) 数值计算及实验结果表明, 对于 Mg-Zn-Gd 系工业铸造镁合金, 合金中 Zn 含量越高, 冷却速率越大, 越趋于形成热稳定性高的  $I(\text{Mg}_3\text{Zn}_6\text{Gd})$  相. 反之, 合金中 Gd 含量越高, 冷却速率越低, 将更易于形成  $W(\text{Mg}_3\text{Gd}_2\text{Zn}_3)$  相.

### 参考文献

- [1] Yang Z, Li J P, Zhang J X, Lorimer G W, Robson J. *Acta Metall Sin (Engl Lett)*, 2008; 21: 313
- [2] Huang H, Chen C L, Wang Z C, Li Y P, Yuan G Y. *Mater Sci Eng*, 2013; A581: 73
- [3] Liu Y, Yuan G, Ding W, Lu C. *J Alloys Compd*, 2007; 427: 160
- [4] Yang J, Wang L D, Wang L M, Zhang H J. *J Alloys Compd*, 2008; 459: 274
- [5] Liu Y, Yuan G Y, Lu C, Ding W J. *Scr Mater*, 2006; 55: 919
- [6] Liu Y, Shao S, Xu C S, Zeng X S, Yang X J. *Mater Sci Eng*, 2013; A588: 76
- [7] Liu Y, Yuan G Y, Zhang S, Zhang X P, Ding W J. *Mater Trans*, 2008; 49: 941
- [8] Jie W Q, Zhang R J, He Z. *Mater Sci Eng*, 2005; A413: 497
- [9] Zhao G W, Li X Z, Xu D M, Fu H Z, Du Y, He Y H. *Acta Metall Sin*, 2011; 47: 1135  
(赵光伟, 李新中, 徐达鸣, 傅恒志, 杜勇, 贺跃辉. 金属学报, 2011; 47: 1135)
- [10] Jie W Q, Jian Z Y, Liu L, Yang G Y, Li S M, Shen J, Wang H M. *Casting Technology*. Beijing: Higher Education Press, 2013: 4  
(介万奇, 坚增运, 刘林, 杨光昱, 李双明, 沈军, 王华明. 铸造技术. 北京: 高等教育出版社, 2013: 4)
- [11] Wu M, Li J, Ludwig A, Kharcha A. *Comp Mater Sci*, 2013; 79: 830
- [12] Mehrabian R, Flemings M C. *Metall Trans*, 1970; 1A: 455
- [13] Clyne T W, Kurz W. *Metall Trans*, 1981; 12A: 965
- [14] Ohnaka I. *Trans ISIJ*, 1986; 26: 1045
- [15] Kobayashi S. *Trans ISIJ*, 1988; 28: 728
- [16] Liu S J, Yang G Y, Zhang S L, Jie W Q. *Spec Casting Nonferrous Alloys*, 2011; 31: 278  
(刘少军, 杨光昱, 张胜利, 介万奇. 特种铸造及有色合金, 2011; 31: 278)
- [17] Sundman B, Jansson B, Andersson J O. *Calphad*, 1985; 9: 153
- [18] Dupont J N, Robino C V, Marder A R. *Acta Mater*, 1998; 46: 4781
- [19] Rappaz M, Boettinger W J. *Acta Mater*, 1999; 47: 3205
- [20] Zhou J X, Yang Y S, Tong W H, Wang J, Fu J W, Wang B. *Rare Met Mater Eng*, 2010; 39: 1899
- [21] Andersson J O, Thomas H, Sundman B. *Calphad*, 2002; 26: 273
- [22] Hillert M. *J Alloys Compd*, 2001; 320: 161
- [23] Qi H Y, Huang G X, Bo H, Xu G L, Liu L B, Jin Z P. *J Mater Sci*, 2012; 47: 1319
- [24] Furer U, Wunderlin R. *Metal Solidification*. Stuttgart: DGM Fachber, 1977: 1
- [25] Zhang R J. *PhD Dissertation*, Northwestern Polytechnical University, Xi'an, 2004  
(张瑞杰. 西北工业大学博士学位论文, 西安, 2004)

(责任编辑: 肖素红)